

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 02268113 A

(43) Date of publication of application: 01.11.90

(51) Int. Cl.

A61K 7/06  
A61K 7/11

(21) Application number: 01088278

(22) Date of filing: 07.04.89

(71) Applicant: LION CORP

(72) Inventor:  
MIYAGAWA JUNPEI  
UKIYA CHISATO  
KIYOMIYA AKIRA  
SUZUKI TSUTOMU

## (54) COMPONENT FOR HAIR COSMETIC

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the title component which shows high hair style retention even in high humidity, easy combing and gives hair desirable gloss by using ultrafine particles of polymer latex which is prepared by emulsion polymerization of unsaturated monomers as an essential component.

**CONSTITUTION:** The subject hair cosmetic component contains, as an essential ingredient, a polymer latex of less than 200nm, preferably less than 100nm average particle size, having intraparticle and/or interparticle

crosslink structure and less than 1.2 second, preferably 0.4 to 1.0 second of NMR spin-lattice relaxation time ( $T_1$ ). The polymer latex is obtained by emulsion polymerization of an unsaturated monomer such as (meth)acrylic acid ester, a nitrile or styrene and an unsaturated monomer bearing reactive functional groups in the presence of an emulsifier selected from polyoxyalkylene ethylenic unsaturated carboxylic polyester, betaine type emulsifier, ether-carboxylic acid type emulsifier, reactive emulsifier and sulfonate type emulsifier.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&amp;Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-268113

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)11月1日

A 61 K 7/06  
7/118314-4C  
8314-4C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 毛髪化粧料用配合剤

⑰ 特 願 平1-88278

⑱ 出 願 平1(1989)4月7日

⑲ 発 明 者	宮 川	純 平	東京都新宿区西早稲田2-14-18
⑲ 発 明 者	浮 谷	千 里	千葉県市川市新田2-23-11
⑲ 発 明 者	清 宮	章	東京都江東区東陽7-4-11-105
⑲ 発 明 者	鈴 木	勉	千葉県習志野市谷津4-7-15-914
⑲ 出 願 人	ライオン株式会社		東京都墨田区本所1丁目3番7号
⑲ 代 理 人	弁理士 池浦 敏明		外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

毛髪化粧料用配合剤

## 2. 特許請求の範囲

(1) 平均粒子径が200nm以下で、架橋構造を有すると共にNMRのスピン-格子緩和時間( $T_1$ )が1.2秒以下のポリマーラテックスを必須成分とすること  
を特徴とする毛髪化粧料用配合剤。

## 3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、不飽和単量体を乳化重合させて得られる超微粒子化ポリマーラテックスを必須成分とする毛髪化粧料用配合剤に関する。

(従来技術)

一般に、毛髪をセットし、ヘアスタイルを保持するために、セットローション、ヘアスプレーなど、樹脂を主体とした製品がある。樹脂を主体とした製品は、水分による悪影響(ヘアスタイルの保持力の低下、ベタつきなどの仕上がり感の劣化)を極力少なくするために水分を吸収または透過し

にくい組成にされているが、雨の日などの湿度の高い日には、十分なヘアスタイル保持効果が發揮できない。特開昭53-101541号公報には、毛髪化粧料用組成物として、エタノール系化粧用ビヒクルと熱可塑性樹脂系重合物質を含んだ組成が、乾燥状態において湿気による軟化に強いとしているが、樹脂フィルムの特長からの推論であり、毛髪を用いた評価結果は記載されていない。

また、毛髪表面を水不溶性のラテックスでコーティングして、湿度に対するセット保持性の向上をはかる試みもなされているが、粒子内部に架橋構造を有しないために、皮膜形成時の強度が弱く、さらには、粒子径が大きい(0.1-5ミクロン)のために、つやが不足したり(特開昭60-84211号公報)、転相乳化を行うための乳化剤を多量に使用するためにセット性の向上が不十分である(特公昭63-60002号公報、特開昭63-316715号公報、特開昭63-316716号公報)といった問題点があった。又、シャンプーやヘアリンスの組成に、両性樹脂成分を添加し、日常の毛髪手入れと同時に、ヘア

一セット性を付与する試みもなされているが未だ充分なものはない。

#### 〔目的〕

本発明は高湿度下でのヘアスタイルの保持効果に優れると共に櫛通りがよく、しかも毛髪に対して好ましい艶を付与し得る毛髪化粧用配合剤を提供することを目的とする。

#### 〔構成〕

本発明によれば、平均粒子径が200nm以下で、架橋構造を有すると共にNMRのスピン-格子緩和時間( $T_1$ )が1.2秒以下のポリマーラテックスを必須成分とすることを特徴とする毛髪化粧料用配合剤が提供される。

本発明の毛髪化粧料用配合剤の必須成分であるポリマーラテックスの第1の特徴は平均粒子径が200nm以下、好ましくは100nm以下である点にある。

ポリマーラテックスは、本質的に粒子の充填融着によって皮膜が形成されるので、その平均粒子径が小さいことが必要とされるが、本発明においては、前記したようにその平均粒子径を200nm以

であるポリマーラテックスの第3の特徴は、広幅NMRによるスピン-格子緩和時間( $T_1$ )において、第2の特徴である架橋に基づくリジッドな構造のために分子の運動性が束縛され小さな固体プロトンの $T_1$ を示すだけでなく、大部分水からなる液体プロトンの $T_1$ も水の構造化に伴い運動が束縛され、小さな $T_1$ の値、好ましくは0.3-1.2秒、更に好ましくは0.4-1.0秒を示すことである。

$T_1$ の値が1.2秒を超えると、皮膜の吸水時に、水を構造化する力が小さいため、皮膜内に水を均一に取り込むことが出来ず、吸水された水とポリマー間に密度差ができ、皮膜は容易に白化してしまう。一方、0.3秒未満では自由水量が少なくなりすぎ、濃厚なポリマーラテックスエマルジョンを生成することが難しく、使用時に蒸発させる水の量が多くなり、実用的でない。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の毛髪化粧料用配合剤の必須成分であるポリマーラテックスは、不飽和単量体を後述する特定の乳化剤の存在下で乳化重合することによ

下、好ましくは100nm以下に限定したことから、熱融着、皮膜の透明性、平滑性、光沢性等の諸性能を向上することが可能となる。

その平均粒子径が200nmを超えると皮膜が形成される際の融着性(緻密性)が劣り、皮膜の光沢性、透明性及び平滑性が欠ける場合があるので、本発明の所期の目的を達成することができない。

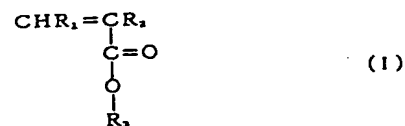
また、本発明の毛髪化粧料用配合剤の必須成分であるポリマーラテックスの第2の特徴は、その粒子内および/又は粒子間に架橋構造を有することである。

即ち、本発明の毛髪化粧料用配合剤の必須成分であるポリマーラテックスは、その粒子内及び/又は粒子間が、例えば原料不飽和単量体の官能基同志、またはこれらと乳化剤の有する官能基とがイオン結合、水素結合、縮合反応あるいは重合反応等によって架橋化されているため、透明性、粘着性、耐水性、耐溶剤性及び機械的強度に優れる皮膜を形成するものと推定される。

更に、本発明の毛髪化粧料用配合剤の必須成分

と得ることができる。

この不飽和単量体としては、下記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステル類



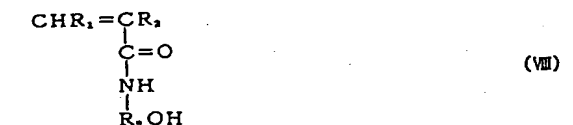
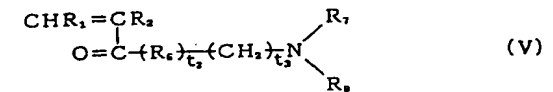
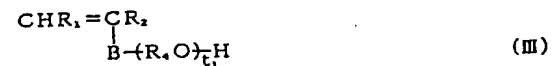
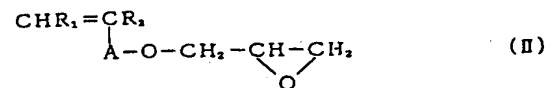
(式中、 $R_1$ および $R_2$ は水素またはメチル基、 $R_3$ は炭素数1-18のアルキル基)

他、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレンなどのスチレン類、塩化ビニル、臭化ビニルなどのビニル類、塩化ビニリデン、臭化ビニリデンなどのビニリデン類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどのビニルアルキルエーテル類、ブタジエン、クロロプレン、イソプレンなどのジエン類及びビニルピリジン等が例示されるが、(メタ)アクリル酸エス

テル類、脂肪酸ビニルエステル類、ニトリル類及びスチレン類の使用が好ましい。

また、本発明のポリマーラテックスにおいては、上記不飽和単量体と共重合させる不飽和単量体として、生成するポリマーラテックスの粒子内および(もしくは)粒子間の架橋構造を更に強固にするために及び造膜時に架橋を促進させるために反応性官能基を有する不飽和単量体が好ましく用いられるが、反応性官能基を有しない不飽和単量体であっても、乳化重合系において、活性水素を有する化合物に転換し得る不飽和単量体の使用も可能である。

このような反応性官能基を有する不飽和単量体としては、例えば、下記一般式(Ⅱ)~(Ⅷ)で示される化合物が挙げられる。これらの単量体は単独または二種以上併用して用いることができ、更に必要により他の共重合可能な不飽和単量体も併用することが可能である。



(式中、 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9, \text{R}_{10}, \text{A}, \text{B}, \text{D}, \text{E}, t_1, t_2$  及び  $t_3$  は次の通りである。

$\text{R}_1, \text{R}_2$ ; 水素原子またはメチル基

$\text{R}_3$ ; 炭素数2-4のアルキレン基

$\text{R}_4$ ; 直接結合、炭素数1-3のアルキレン基、フェニレン基または置換フェニレン基

$\text{R}_5$ ; 酸素原子または-NH-

$\text{R}_6$ ; 水素または炭素数1-5のアルキロール基

$\text{R}_7$ ; 水素、炭素数1-5のアルキロール基または炭素数1-5のアルキル基

$\text{R}_8$ ; 炭素数1-4のアルキレン基

$\text{A}$ ; メチレン基またはカルボニル基

$\text{B}$ ;  $-\text{CH}_2\text{O}-$  またはカルボキシル基

$\text{D}$ ; 水素原子、炭素数1-3のアルキル基、カルボキシル基、 $-\text{CONHCHCH}_3$  または  $-\text{CONHCONH}_2$   $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \end{array}$

$\text{E}$ ; 水素原子、炭素数1-3のアルキル基または  $-\text{CH}_2\text{COOH}$

$t_1$ ; 1-20の実数

$t_2$ ; 0または1の整数

$t_3$ ; 0-10の整数 )

一般式(Ⅱ)、(Ⅲ)、(Ⅳ)、(Ⅴ)、(Ⅵ)、(Ⅶ)および(Ⅷ)の具体的化合物の例としては、次下に示されるものを挙げることができる。

一般式(Ⅱ)の例

グリシジルアクリレート

グリシジルメタクリレート

グリシジルクロトネート

グリシジルアリルエーテル

一般式(Ⅲ)の例

ヒドロキシエチルアクリレート

ヒドロキシエチルメタクリレート

ヒドロキシエチルクロトネート

ヒドロキシプロピルアクリレート

ヒドロキシプロピルメタクリレート

ヒドロキシプロピルクロトネート

ヒドロキシブチルアクリレート

ヒドロキシブチルメタクリレート

ポリオキシエチレンモノアクリレート

ポリオキシエチレンモノメタクリレート

ポリオキシエチレンモノクロトネート

ポリオキシプロピレンモノアクリレート  
 ポリオキシプロピレンモノメタクリレート  
 ポリオキシプロピレンモノクロトネート  
 ポリオキシブチレンモノアクリレート  
 ポリオキシブチレンモノクロトネート  
 ヒドロキシエチルアリルエーテル  
 ヒドロキシプロピルアリルエーテル  
 ヒドロキシブチルアリルエーテル  
 ポリオキシエチレンアリルエーテル  
 ポリオキシプロピレンアリルエーテル  
 ポリオキシブチレンアリルエーテル

## 一般式(IV)の例

アリルアミン  
 アクリルアミン  
 メタアクリルアミン  
 アミノスチレン  
 $\alpha$ -メチルアミノスチレン

## 一般式(V)の例

アクリルアミド  
 メタアクリルアミド

アミノプロピルメタクリルアミド  
 モノメチルアクリルアミド  
 モノエチルアクリルアミド  
 ジエチロールアミノプロピルアクリルアミド

## 一般式(VI)の例

アクリル酸  
 メタクリル酸  
 クロトン酸  
 イタコン酸  
 マレイン酸及びその炭素数1-5のアルキル基の  
 モノエステルまたは無水物  
 フマル酸及びその炭素数1-5のアルキル基のモ  
 ノエステルまたは無水物  
 マレイン酸アラニド  
 フマル酸アラニド  
 N-カルバモイルマレイン酸アミド  
 N-カルバモイルフマル酸アミド

## 一般式(VII)の例

メチルアリルチオール  
 メチルメルカプトスチレン

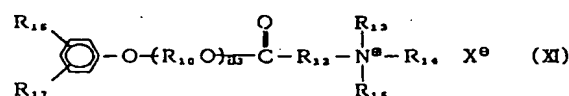
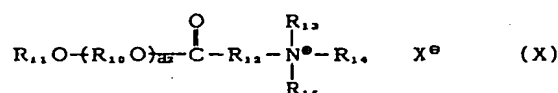
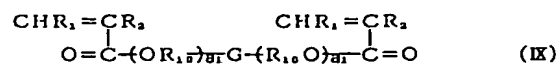
## 一般式(VIII)の例

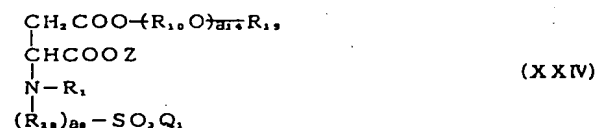
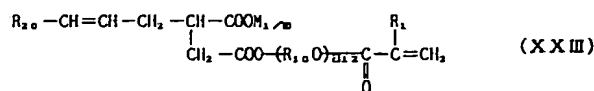
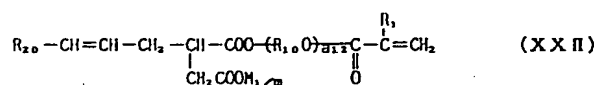
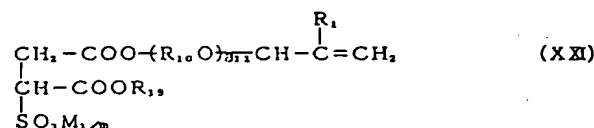
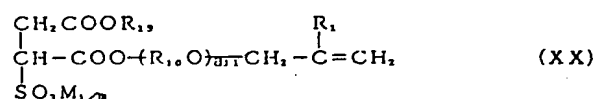
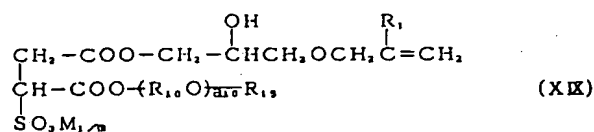
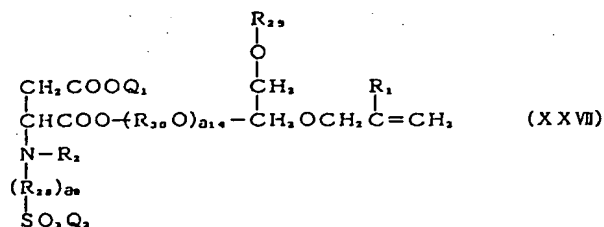
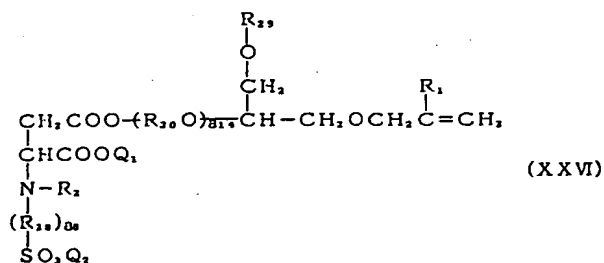
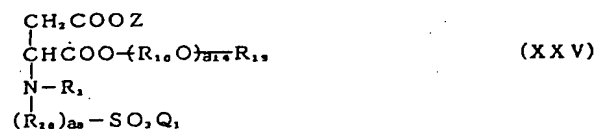
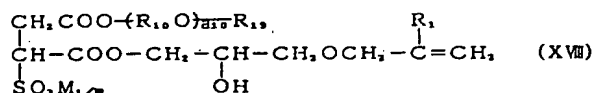
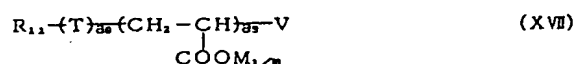
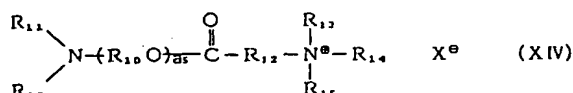
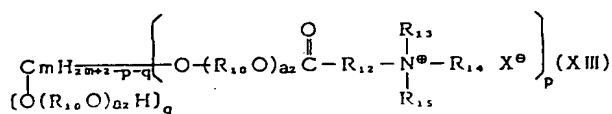
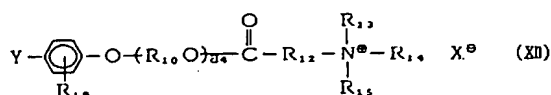
N-メチロールアクリル酸アミド  
 N-メチロールメタクリル酸アミド  
 N-メチロールクロトン酸アミド  
 N-(2-ヒドロキシエチル)アクリル酸アミド  
 N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリル酸アミド  
 N-(2-ヒドロキシプロピル)アクリル酸アミド  
 N-(2-ヒドロキシプロピル)メタクリル酸アミド

上記不飽和単量体と反応性官能基を有する不飽和単量体の使用割合は、99/1-60/40(重量)であり、好ましくは99/1-90/10(重量)である。この使用割合が99/1より大きいと、生成するポリマーラテックスの粒子内および粒子間の架橋化度が小さくなり、60/40より小さいと乳化共重合性に欠け多量の凝集物を生じたりあるいは造膜性が劣ったり形成する皮膜にヒビ割れあるいはスジ目を生じたりする場合がある。

本発明のポリマーラテックスを上記不飽和単量体を用いて、乳化重合する際に使用される乳化剤としては、前記したように皮膜形成時あるいは皮

膜吸水時更には吸水開始直後に膜の白化を起さないラテックスと相溶性の良い乳化剤であればいずれのものも使用できるが、特に好ましい乳化剤としては、下記一般式(IX)で示されるポリオキシアリキレンエチレン性不飽和カルボン酸ポリエステル類(以下、ポリ(メタ)アクロイル型乳化剤と略称する。)、一般式(X)、(XI)、(XII)、(XIII)及び(XIV)等で示されるベタインエステル型乳化剤及び一般式(XV)、(XVI)及び(XVII)等で示されるエーテルカルボン酸型乳化剤、一般式(XVIII)、(XIX)、(XX)、(XXI)、(XXII)、(XXIII)、(XXIV)、(XXV)、(XXVI)及び(XXVII)等で示される反応性乳化剤及び一般式(XXVIII)で示されるスルホネート型乳化剤が挙げられる。





(式中、 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_{10}, \text{R}_{11}, \text{R}_{12}, \text{R}_{13}, \text{R}_{14}, \text{R}_{15}, \text{R}_{16}, \text{R}_{17}, \text{R}_{18}, \text{R}_{19}, \text{R}_{20}, \text{R}_{21}, \text{R}_{22}, \text{R}_{23}, \text{R}_{24}, \text{R}_{25}, \text{R}_{26}, \text{R}_{27}, \text{R}_{28}, \text{R}_{29}, \text{R}_{30}, \text{a}_1, \text{a}_2, \text{a}_3, \text{a}_4, \text{a}_5, \text{a}_6, \text{a}_7, \text{a}_8, \text{a}_9, \text{a}_{10}, \text{a}_{11}, \text{a}_{12}, \text{a}_{13}, \text{a}_{14}, \text{p}, \text{q}, \text{G}, \text{J}, \text{L}, \text{M}, \text{Q}_1, \text{Q}_2, \text{T}, \text{X}, \text{Y}, \text{Z}, \text{V}$ 及び $\text{b}_1$ は次の通りである。

$\text{R}_1, \text{R}_2$ ; 水素又はメチル基

$\text{R}_{10}$ ; 炭素数2-4のアルキレン基

$\text{R}_{11}$ ; 炭素数8-30のアルキル基又はアルケニル基で、直鎖状でも分枝鎖状でもよく、好ましくは炭素数8-18のもの

$\text{R}_{12}$ ; 炭素数1-5のアルキレン基

$\text{R}_{13}, \text{R}_{14}, \text{R}_{15}$ ; 炭素数1-3のアルキル基又は $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ であり、それぞれ同一でも異なってもよい。

$\text{R}_{16}, \text{R}_{17}$ ; 炭素数6-20のアルキル基又は水素であり、その内少なくとも1つは炭素数5-20のアルキル基

$\text{R}_{18}$ ; 水素、炭素数1-30のアルキル基又はアルケニル基

$\text{R}_{19}$ ; 置換基を有してもよい炭化水素基、

フェニル基、アミノ基またはカルボキシル基

$R_{10}$ :置換基を有してもよい炭化水素基

$R_{21}, R_{22}$ :水素または炭素数1-20のアルキル基  
で直鎖状でも分枝鎖状でもよく、好ましくは $R_{21}$   
または $R_{22}$ のいずれか一つが水素で他方が炭素数6  
-18のアルキル基のもの

$a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, a_7, a_8, a_9, a_{10}, a_{11}, a_{12}$ :

平均付加モル数を示し

$a_1$ :1-50の実数で、好ましい分子中のア  
ルキレンオキサイドの付加モル数は  
8以上

$a_2$ :0-20の実数

$a_3$ : $R_{16}$ 及び $R_{17}$ のいずれか一方がアルキ  
ル基のときは、0-20の実数を、 $R_{16}$ 及び $R_{17}$ のいず  
れもがアルキル基のときは1-30の実数

$a_4$ :1-30の実数

$a_5$ :0-20の実数

$a_6$ :0-20の実数

$a_7$ :0-20の実数

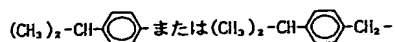
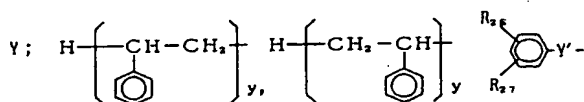
$a_8$ :0または1の整数

$n$ :1-10の整数

$g_1$ :0-5の整数

$g_2$ :0-10の整数

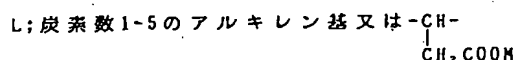
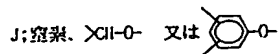
$a_{13}$ :1-50の実数



であり $y$ :1-5の実数

$R_{26}, R_{27}$ :水素または炭素数1-20のアルキル基

$Y'$ :炭素数3-8のアルキレン基、酸素または  
カルボニル基



$T$ :直接結合、酸素、イオウ

$M$ :1価又は2価の陽イオン

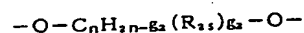
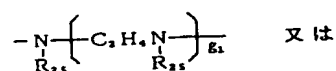
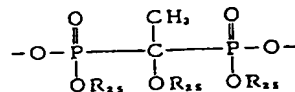
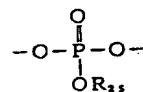
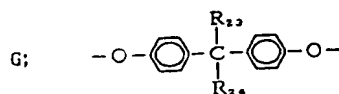
$X$ :無機アニオン又は有機アニオン

$a_9$ :2-20の実数

$a_{10}, a_{11}, a_{12}$ :0-50の実数

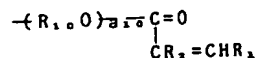
$p$ :2-5の整数

$q$ :0-3の整数



$R_{23}, R_{24}$ :水素又は炭素数1-2アルキル基

$R_{25}$ :水素又は $-(\text{R}_{30})_{g_5}\text{H}$ 又は



$V$ :水素又はハロゲン

$m$ : $M$ のイオン価

$a_{14}$ :0-100実数

$Z$ :アリル基またはメタクリル基を有す  
るアルコール残基もしくはグリセリ  
ル残基

$R_{26}$ :炭素数1-8のアルキレン基もしくは  
フェニレン基

$Q_1, Q_2$ :アルカリ金属原子または $\text{NH}_4$ .

$R_{27}$ :置換基を有しても良い炭素数8-30の  
アルキル基、アルケニル基、アルキ  
ルアリル基

$R_{28}$ :炭素数2-4のアルキレン基もしくは  
置換アルキレン基

これらの乳化剤すなわち(A)上記一般式(IX)で  
示されるポリ(メタ)アクロイル型乳化剤、(B)上  
記一般式(X)、(XI)、(XII)、(XIII)、(XIV)等で  
示されるベタインエステル型乳化剤、(C)上記一  
般式(XV)、(XVI)、(XVII)等で示されるエーテ  
ルカルボン酸型乳化剤はいずれも単独で使用でき

るが、微粒子既架橋ポリマーラテックスを得るためには(B)ベタインエステル型乳化剤、及び(C)エーテルカルボン酸型乳化剤の使用が好ましい。更には、特に平均粒子径が微粒子で粒子内および(もしくは)粒子間でより高度な緻密な架橋構造を有し、水を構造化し、耐水性に優れた微粒子既架橋ポリマーラテックスを得るためには、(A)ポリ(メタ)アクリル型乳化剤、(B)ベタインエステル型乳化剤、及び(C)エーテルカルボン酸型乳化剤を(A)/(B)=1/9~9/1または(A)/(C)=1/9~9/1の重量比、好ましくは1/4~4/1重量比で使用される。この使用割合が1/9より小さいと生成するポリマーラテックスの粒子内および/もしくは粒子間の架橋化度が小さくなり、9/1より大きいと生成するポリマーラテックスの平均粒子径が大きくなる場合がある。

また、(D)上記一般式(XVIII)、(XIX)、(XX)、(XXI)、(XXII)、(XXIII)、(XXIV)、(XXV)、(XXVI)及び(XXVII)等で示される反応性乳化剤及び(E)上記一般式(XXVIII)で示されるスルホネ

となる場合がある。

また、(E)/[(A)+(D)]の使用割合が7/3より大きいと、生成するポリマーラテックスの粒子内および/もしくは粒子間の架橋度が小さくなり、形成する皮膜が透明性、耐水性及び耐溶剤性に劣り、1/9より小さいと不飽和単量体のミクロ乳化あるいは可溶化に欠け、生成するポリマーラテックスの平均粒子径が大きくなったり、乳化重合の経過と共に粒子同士が合一、凝集して白濁したり、更には透明もしくは半透明の微粒子のポリマーラテックスが生成しても、ゼータ電位が負に小さく、長期間に亘り静置保存すると粒子同士の合一、凝集が容易におこり、粗大粒子を生成し、著しく白濁したり、更にはポリマーラテックスが層分離を生じたり、もしくは粘度が顕著に増大する。

また、これらの乳化剤の使用量は、乳化重合対象不飽和単量体に対して0.1~15重量%程度が適当であり、好ましくは0.5~10重量%である。

又、公知のノニオン性、アニオン性およびカチオン性界面活性剤を必要に応じて添加してもよく、

ート型の乳化剤の使用にあたっては、微粒子既架橋ポリマーラテックスを得るためには(D)反応性乳化剤の少なくとも1種及び(E)スルホネート型乳化剤の併用による使用が好ましいが、特に平均粒子径が超微粒子で粒子内および(もしくは)粒子間でより高度な緻密な架橋構造を有する皮膜を形成する微粒子既架橋ポリマーラテックスを得るためには、(D)反応性乳化剤の少なくとも1種、(E)スルホネート型乳化剤及び、(A)上記一般式(XI)で示されるポリ(メタ)アクリル型乳化剤の少なくとも三成分からなるアニオン系乳化剤を用いることが必要である。これらの使用割合としては、(D)/(A)=9/1~1/9の重量比、好ましくは1/4~4/1重量比、(E)/[(A)+(D)]=7/3~1/9の重量比、好ましくは3/2~1/4重量比で使用される。

この(D)/(A)の使用割合が9/1より大きいと、生成するポリマーラテックスの架橋性および(もしくは)分散安定性が悪くなる場合があり、1/9より小さいと、乳化重合時に多量の凝集物を生じたり、生成するポリマーラテックスの平均粒子径が大き

その具体例としては、高級アルコール酸化アルキレン付加体、アルキルフェノール酸化アルキレン付加体とスチレン化フェノール酸化アルキレン付加体及びこれらのサルフェート型、 $\alpha$ -オレフィン等のオレフィンスルホネート型、N-(1,2-ジカルボキシエチル)-N-オクタデシルスルホン酸モノアミドのナトリウム塩、ジアルキルスルホサクシネート、長鎖アルキルアミン酸化アルキレン付加体の各々の第4アンモニウム塩型等が例示される。

又、本発明で用いるポリマーラテックスを得るに際し、乳化剤としてベタインエステルを使用する場合は、乳化重合工程におけるpHを6未満、好ましくは3~6に調整することが望ましい。pHが6以上であると乳化重合工程において本発明のポリマーラテックスの物性と大きく異なった物性を示す凝集物が多量に生成するので好ましくない。

そして、本発明で用いるポリマーラテックスを得るに当たっては、上記不飽和単量体混合物および上記乳化剤の存在下で従来公知の乳化重合方法をそのまま使用することができる。たとえば不飽和



単量体混合物の0.1-5重量%に相当する重合開始剤の存在下に、不飽和単量体混合物が10-60重量%の濃度で水で乳化分散させ、乳化重合を遂行させればよい。

重合開始剤としては通常の乳化重合に用いられる水溶性単独開始剤や水溶性レドックス開始剤が用いられ、このようなものとしては、例えば、過酸化水素単独または過酸化水素と酒石酸、クエン酸、アスコルビン酸などのカルボン酸との組合せや、過酸化水素と、シュウ酸、スルフィン酸およびこれらの塩類又はオキシアルデヒド類、水溶性鉄塩などとの組合せの他、過硫酸塩、過炭酸塩、過硼酸塩類などの過酸化物及び2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)とその塩、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレン-イソブチルアミジン)とその塩、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)とその塩等の水溶性アゾ系開始剤が使用可能であるが、本発明のポリマーラテックスを容易に調製するためには、上記水溶性アゾ系開始剤の使用が好ましい。

又、上記乳化剤として、ペタインエステル型乳

ガム、カチオン化キトサンおよび、カチオン性ポリ(メタ)アクリル酸アミド、ポリジメチルジアリルアンモニウムクロライド等の重合体が挙げられる。

これら、ノニオン性高分子物質、カチオン性高分子物質及びアニオン性高分子物質は適宜に一種または、二種以上を使用することができるが、その添加量は乳化重合対象単量体に対して0.05-5重量%、好ましくは0.1-3重量%とするのが適当である。

更にpH調整剤としては炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム等の塩を0.01-3重量%の範囲で併用しうる。

本発明のポリマーラテックスを必須成分とした配合剤は、たとえばヘアリキッド、ヘアクリーム、シャンプー、ヘアブラッシング、ヘアトリートメント等の種々の毛髪化粧料に配合することができ、また必要に応じ、これらの毛髪化粧料には毛髪化粧料に慣用されている補助成分を適宜配合してもよい。

化剤を使用する場合は、上記水溶性アゾ系開始剤の使用が特に好ましい。

また、水溶性のノニオン性高分子物質、アニオン性高分子物質及びカチオン性高分子物質等を併用することができる。更に、従来の方法で通常使用する可塑剤、pH調整剤も必要に応じて併用することができる。

ノニオン性高分子物質としては、ポリビニルアルコール、デキストリン、ヒドロキシエチルデンプンのようなデンプン誘導体、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。

アニオン性高分子物質としては、アニオン化ヒドロキシエチルセルロース、アニオン化デンプン、アニオン化グァーガム、アニオン化キトサン、カルボキシメチルセルロース、アニオン化ポリビニルアルコール等の重合体が挙げられる。

また、必要に応じて使用するカチオン性高分子物質としては、カチオン化ヒドロキシエチルセルロース、カチオン化デンプン、カチオン化グァー

このような補助成分としては、たとえばタンパク加水分解物、プロピレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコールの多価アルコール、POP、POEブチルエーテル、POPメチルグルコースエーテル等の親水性油剤、パラベン類、安息香酸塩、グルコン酸クロロヘキシジン、トリクロサン等の殺菌防腐剤、 $\alpha$ -メントール等の清涼感剤、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、ビタミン、生薬、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、高分子化合物、紫外線吸収剤、酸化防止剤、色素、香料、ジメチルシリコン及びシリコン誘導体等があげられる。

#### (効果)

本発明の毛髪化粧料用配合剤は平均粒子径が200nm以下で架橋構造を有し、NMRのスピン-格子緩和時間が1.2秒以下のポリマーラテックスを必須成分としたところから、高温度下でのヘアスタイルの保持効果、櫛通りの良さ、艶など毛髪化粧料に要求される諸性能を一段と向上させることが

できるため、その実用価値は極めて高いものである。

#### 〔実施例〕

次に、本発明を更に詳細に説明するために、以下に実施例を示す。

#### 実施例 1

##### 〔ポリマーラテックス調製〕

温度計、攪拌機、還流冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えたガラス製反応容器に表-1に示す乳化剤8重量部と水150重量部を仕込んで溶解し、系内を窒素ガスで置換した。別にアクリル酸エチル75重量部、メタクリル酸メチル75重量部、N-メチロールアクリル酸アミド4.5重量部及び水1.5重量部からなる不飽和単量体混合物157重量部を調製し、このうち15重量部を前記反応容器に加え、40℃で30分間乳化を行った。次いで60℃に昇温したのち、重合開始剤2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)塩酸塩を $9.0 \times 10^{-2}$  mol/Lの水相中になるように48.5重量部の水に溶解し、前記の反応容器に添加し、直ちに残部の不飽

程度である。

△；膨潤度が大きく、皮膜形状が損なわれているもの。

×；皮膜がベンゼンに溶解し均一な液状になったもの。

造膜性：25℃で風乾して皮膜を形成させ、形成した皮膜の状態を視覚にて評価した。

○；平滑で均一な皮膜を形成する。

△；網目状すじのある皮膜を形成する。

×；皮膜を形成しない。もしくは形成しても均一な皮膜が形成されない。

スピン-格子緩和時間( $T_1$ )：ブルカー社製広幅NMR(ミニスペックPC-120)を用いポリマーラテックスの水分子の運動性を表わす $T_1$ を固形分40%のポリマーラテックスについて90°パルスを与えた後70 $\mu$ s後の値として求めた。

$$\text{水分子の束縛性} \propto \frac{1}{T_1 (70 \mu s)}$$

#### 〔皮膜特性の評価〕

固形分を20重量%に調整した上記ポリマーラテ

和単量体を30分間にわたって反応容器内に連続的に滴下し、60℃で重合を行った。不飽和単量体の滴下終了後、60℃で60分間熟成した。

#### 〔ポリマーラテックスの評価〕

このようにして得られたポリマーラテックスの平均粒子径、架橋性、造膜性及びスピン-格子緩和時間( $T_1$ )は以下の方法で測定した。

平均粒子径：コールターサブミクロン粒子アナライザー(米国、コールター・エレクトロニクス社製、Coulter Model N4型)により平均粒子径を測定した。

架橋性：固形分が40重量%になるように調整したポリマーラテックス30gを12cm×14cmのガラス板に均一になるように流延し、25℃にて風乾した。このようにして得られた皮膜を2cm×4cmに切断し、20℃のベンゼンを満したシャーレの中に48時間浸漬し、皮膜の膨潤度、溶解性を基準にして下の通り評価した。

○；ベンゼンに浸漬前の皮膜面積(2cm×4cm)と同等かもしくはわずかに膨潤している

ックス30重量部を、12cm×14cmのガラス板に均一に流延し、25℃で風乾し、皮膜を形成させ、皮膜特性を評価した。皮膜特性は以下の基準により評価した。

透明性：JIS K 6714に準じ、積分式光線透過率測定装置により皮膜の曇り値を測定した。

耐水性：皮膜を2cm×4cmの寸法大に切断し、20℃の水を満したシャーレの中に浸漬して、皮膜の白化するまでの時間を視覚にて判定した。

○；10日以上

△；2日以上、10日未満

×；2日未満

粘着性：皮膜表面を指触し、べた付き感を次の基準にて評価した。

○；べた付き感なし

△；ややべた付く

×；べた付く

伸びと強度：JIS K-6781 に準じ、ダンベルを作成し、引張り破断時の強度、伸び率及び50%、

100%及び200%モジュラス強度を測定した。

(毛髪化粧料の調製と性能評価)

(1) 高湿度下でのヘアスタイルの保持効果

モデルウィッグに試料塗布後、セットを行ない写真撮影後、高温高湿(30℃、80%RH)の恒温槽に24時間放置後再び写真撮影を行ない、ヘアスタイルの変化を比較し、下記の基準で評点した。

評価基準

- ◎：恒温槽放置後もヘアスタイルはほとんど変化ない
- ：恒温槽放置後、わずかにヘアスタイルがくずれる。
- △：恒温槽放置後、ヘアスタイルがくずれる。
- ×：恒温槽放置後、ヘアスタイルが非常にくずれる。

(試料処理条件)

コマチヘア製モデルウィッグ(髪の長さ約30cm)に本発明のポリマーラテックス5gを塗布しドライヤーを用いてスタイリングを行なった。

(2) 櫛通りの良さ、毛髪の艶

前記、高湿度下でのヘアスタイルの保持効果評価法と同条件で処理したモデルウィッグを用い、櫛通りの良さ、毛髪の艶について10名のテスターにより官能で評価した。評価基準は下記の通りである。

- ◎：非常に良好
- ：良好
- △：未処理と同等
- ×：悪い

このようにして得られたポリマーラテックスの性状と毛髪化粧料の性能を表-1に示す。試料No 1-6は本発明の実施例であり、高湿度下でのヘアスタイルの保持効果や櫛通り性に優れ、また毛髪の艶が著しく良好であることがわかる。なお、比較例である試料No 7-9のポリマーラテックスにはN-メチロールアクリル酸アミドは含有されていない。

表 1

試料 No		ポリマーラテックス					皮 膜 特 性										性 能			
							乳 化 剤		性 状		T <sub>g</sub>		透明性		耐水性		粘着性		伸 び 率	
		平均 粒子径 (nm)	架橋性	濃 度 (%)	色	透明度	透明度	透明度	透明度	透明度	透明度	透明度	透明度	透明度	透明度	透明度	透明度	透明度	透明度	透明度
実 施 例	1	ステアリン酸-2-ヒドロキシ-3-アシルオキシ-1-プロピルサクシネートスルホン酸アンモニウム	4.0重量部	41	○	○	0.66	2	○	○	246	61	37	43	49	◎	◎	◎		
		キシレンスルホン酸ナトリウム(C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> S)のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(=99.5/0.5重量比)	2.0重量部																	
		ポリオキシエチレンP, P'-イソプロピルジメタクリルエーテルのジメタクリル酸エステル(POF=20)	2.0重量部																	
	2	ラウリル-2-ヒドロキシ-3-アシルオキシ-1-プロピルサクシネートスルホン酸ナトリウム	4.0重量部	63	○	○	0.74	4	○	○	232	63	40	44	52	◎	◎	○		
		C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Sのアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム	2.0重量部																	
		ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンP, P'-sec-ブチリデンジフェニルエーテルのジメタクリル酸エステル(POF=2, EOP=18)	2.0重量部																	
3	アシルラウリルサクシネートのナトリウム塩	4.0重量部	57	○	○	0.72	4	○	○	220	58	35	41	49	◎	◎	○			
	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Sのアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム	2.0重量部																		
	ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンP, P'-sec-ブチリデンジフェニルエーテルのジメタクリル酸エステル(POF=33.2, EOP=22.6)	2.0重量部																		
4	アシルポリオキシエチレンステアリン酸ナトリウム	4.0重量部	56	○	○	0.85	2	○	○	253	64	42	44	50	○	◎	◎			
	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Sのアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム	2.0重量部																		
	ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンP, P'-イソプロピルジメタクリルエーテルのジメタクリル酸エステル(POF=2, EOP=10)	2.0重量部																		
比 較 例	5	$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{S}-\text{CH}_2-\text{COONa}$	4.0重量部	48	○	○	0.69	3	○	○	305	71	53	57	60	◎	○	◎		
		ポリオキシプロピレンポリオキシエチレン-ビスフェノールAエーテル(POF=2, EOP=9)のジメタクリル酸エステル	4.0重量部																	
		$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{S}-\text{CH}_2-\text{COONa}$	6.0重量部																	
	6	$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{S}-\text{CH}_2-\text{COONa}$	6.0重量部	54	○	○	0.78	3	○	○	280	68	49	53	57	◎	○	◎		
		ポリオキシエチレングリコール(EOP=14)のジメタクリル酸エステル	4.0重量部																	
		炭素数10-14のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム	8.0重量部																	
7	ドデシルアルコールの硫酸エステルナトリウム塩	8.0重量部	80	×	○	1.47	25	×	○	63	41	18	14	11	×	△	△			
8	ポリオキシエチレンドデシルエーテルの硫酸エステルナトリウム塩(EOP=5)	8.0重量部	90	×	○	1.40	30	×	○	48	33	15	12	10	△	△	△			
9	ポリオキシエチレンドデシルエーテルの硫酸エステルナトリウム塩(EOP=5)	8.0重量部	220	×	○	1.45	33	×	○	71	45	21	18	16	×	△	△			

## 実施例 2

表-2に示す乳化剤8重量部と水150重量部、別に  
 アクリル酸エチル75重量部、メタクリル酸メチル  
 75重量部、N-メチロールアクリル酸アミド4.5重  
 量部及び水1.5重量部からなる不飽和単量体混合  
 物156重量部を用い、実施例1と同様に乳化重合を  
 行ってポリマーラテックスを調製した。このよう  
 にして得られたポリマーラテックスの性状と毛髪  
 化粧料の性能を表-2に示す。

試料No 10-13はいずれも本発明の実施例であり、  
 高湿度下でのヘアスタイルの保持効果や櫛通り性  
 に優れ、また毛髪の艶が著しく良好であることが  
 わかる。

表 - 2

試 料 No		ポ リ マ ー ラ テ ッ ク ス					皮 膜 特 性							性 能		
		乳 化 剤	性 状				通 明 性	耐 水 性	粘 着 性	引 張 強 度				ヘアスタイル の保持効果	櫛通りの 良さ	毛髪の 艶
			平 均 粒子径 (nm)	架 橋 性	造 膜 性	T <sub>g</sub> (秒)				伸 び 率 (%)	強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )					
											破断 強度	モジュラス 強度	50%			
実 施 例	10	ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(EO $\bar{P}$ =3)の塩化グリシンベタインエステル 4.0重量部 ポリオキシプロピレンポリオキシエチレングリコール(PO $\bar{P}$ =3, EO $\bar{P}$ =12)のジメタクリル酸エステル 4.0重量部	55	○	○	0.72	2.3	○	○	200	165	62	85	●	○	●
	11	塩化グリシン-2-ヘプチルウンデシルエステル 4.0重量部 ポリオキシプロピレンポリオキシエチレン-ビスフェノールAエーテル(PO $\bar{P}$ =2, EO $\bar{P}$ =9)のジアクリル酸エステル 4.0重量部	70	○	○	0.68	3.1	○	○	180	140	58	82	●	●	●
	12	ポリオキシプロピレンポリオキシエチレン-ラウリルエーテル(PO $\bar{P}$ =2, EO $\bar{P}$ =2)の塩化グリシンベタインエステル 5.0重量部 ポリオキシエチレングリコール(EO $\bar{P}$ =14)のジメタクリル酸エステル 3.0重量部	73	○	○	0.75	4.2	○	○	215	162	59	76	●	●	○
	13	ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(PO $\bar{P}$ =1, EO $\bar{P}$ =2)の塩化アラニルエステル 4.0重量部 ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンエチレンジアミン(PO $\bar{P}$ =8.3, EO $\bar{P}$ =5.7)のテトラメタクリル酸エステル 4.0重量部	45	○	○	0.83	3.2	○	○	231	188	61	82	○	●	●

## 実施例 3

本発明に係るポリマーラテックスの毛髪化粧料用配合剤としての効果を各種の市販品と比較した。その結果を表-3に示す。いずれの市販品も実施例1と同様に固形分1%の水溶液をモデルウイッグに5g塗布したものを供試した。また、性能評価も実施例1と同様に行った。

表-3

試料No (商品名)	主成分	ヘアスタイルの保持効果	伸びの良さ	毛髪へのダメージ
実施例1	前記表-1参照	◎	◎	◎
実施例11	前記表-2参照	◎	◎	◎
PP K-90 <sup>1)</sup>	ポリビニルピロリドン	△	△	△
ルビスコール 73E <sup>2)</sup>	ビニルピロリドン・酢酸ビニル共重合体	△	△	△
ガントレック AM-169 <sup>3)</sup>	メチルビニルエーテル・無水マレイン酸共重合体	△	△	△
ブラサイズ L-53P <sup>4)</sup>	アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル共重合体	○	×	△
レオガード CA <sup>5)</sup>	カチオン化セルロース	○	○	△
ユカフオオマー AM-759H <sup>6)</sup>	N-メタクリロイルエチル、N'-ジメチルアンモニウム・N-メチルカルボキシベタインとメタクリル糖ブチルの共重合体	◎	×	△

1): GAF製

4): 互応化学製

2): 三菱油化バーディッシュエ製

5): ライオン製

3): GAF製

6): 三菱油化製